



Pengolahan Limbah Cair Emulsi Minyak dengan Proses Membran Ultrafiltrasi Dua-tahap Aliran Cross-flow

Suprihanto Notodarmojo, Dini Mayasanthi & Teuku Zulkarnain

Departemen Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Sipil dan Perencanaan, Institut
Teknologi Bandung
Jl. Ganesha No.10, Labtek IXc, Bandung 40132

Abstrak. Penelitian tentang penggunaan membran selulosa asetat menggunakan sistem aliran *cross-flow* untuk mengolah limbah cair emulsi minyak yang berasal dari industriomotif pada bagian pemotongan logam telah dilakukan. Tujuan dari penelitian adalah untuk mengolah limbah cair emulsi minyak dan untuk melihat pengaruh proses *pretreatment* terhadap kinerja membran. Mekanisme pemisahan proses ultrafiltrasi adalah filtrasi yaitu molekul yang lebih kecil dari ukuran pori membran akan lolos melewati membran sedangkan yang lebih besar akan tertahan oleh membran. Kinerja proses ultrafiltrasi ditentukan oleh fluks permeat dan rejeksi. Jenis membran yang digunakan adalah jenis membran hidrofilik selulosa asetat. Operasi membran ultrafiltrasi dua tahap ini melibatkan membran selulosa asetat komposisi 12 % (CA-12) untuk operasi tahap I dan membran selulosa asetat komposisi 15 % (CA-15) untuk operasi tahap II dengan waktu operasi masing-masing 90 menit. Tekanan yang digunakan adalah 3,5 Bar. Dua jenis variasi umpan yang akan diolah membran, yaitu umpan limbah tanpa *pretreatment* dan umpan limbah dengan *pretreatment*. Fluks untuk operasi membran tahap I, pada limbah tanpa *pretreatment* 17,03 L/m².jam sedangkan pada limbah dengan *pretreatment* 59,05 L/m².jam. Pada operasi membran tahap II, fluks pada ke dua umpan hampir sama yaitu 22,08 L/m².jam untuk limbah tanpa *pretreatment* dan 24,86 L/m².jam untuk limbah dengan *pretreatment*. Rejeksi COD dan rejeksi surfaktan secara keseluruhan pada kedua operasi membran untuk umpan limbah tanpa *pretreatment* rejeksi COD mencapai 96,57 % dan rejeksi surfaktan 96,35%, sedangkan untuk umpan limbah dengan *pretreatment* rejeksi COD mencapai 98,56 % dan rejeksi surfaktan 97,44 %. Dengan adanya proses *pretreatment* memberikan keuntungan dalam peningkatan fluks dan kualitas permeat yang lebih baik.

Kata kunci: *Cutting oil; Ultrafiltrasi; cross-flow; selulosa asetat; pretreatment; rejeksi COD; rejeksi surfaktan.*

Abstract. A study on the use of cellulosa acetate membrane using cross-flow system to treat oil-water emulsion waste came from metal cutting process of automotive industry has been done. The objectives of this research are to treat oil water emulsion waste and to see the impact of pretreatment process to membrane performance. The separation mechanism of ultrafiltration process is filtration. The molecule which is smaller than membrane pore size will pass the membrane other wise, the bigger one will be rejected. The ultrafiltration process performance is determined by permeate fluks and rejection. The material of membrane used in this process is cellulosa acetate membrane with 12 % composition for first stage operation and 15 % one for second stage operation, each on 90 minutes operation time. Operation pressure used was 3,5 Bar. There are two type feeding operation treated by membrane, feeding without pretreatment and feeding with pretreatment. On the first stage membrane operation, waste without pretreatment applied flux at 17,03 L/m².h, and for waste with pretreatment the applied flux was 59,05 L/m².h. On the second stage membrane operation the applied flux of waste without pretreatment was 22,08 L/m².h, and the flux of waste with pretreatment was 24,86 L/m².h. Overall COD and surfaktan rejection involving two stage membrane operation, which COD rejection was 96,57% for waste without pretreatment, and surfactant rejection was 96,35 %. Meanwhile, for waste with pretreatment the COD rejection was 98,56 % and the surfactant rejection 97,44%. It is concluded that pretreatment process give a benefit to increase fluks and goof quality permeate.

Keywords: *Cutting oil; ultrafiltration; cross flow; cellulosa acetate; pretreatment; COD rejection; surfactant rejection.*

1 Pendahuluan

Cutting oil atau minyak mesin pemotong merupakan suatu jenis emulsi minyak yang sering digunakan pada industri yang menghasilkan produk-produk presisi dengan ukuran yang beragam, seperti pada industri automotif. *Cutting oil* ini sering digunakan kembali (*re-use*) sampai kekentalannya menurun dan dibuang, sebagian dari komponen yang terdapat dalam emulsi minyak lama-kelamaan akan mengalami degradasi yang disebabkan tumbuhnya mikroorganisme. Oleh sebab itu setelah digunakan beberapa periode, emulsi minyak ini harus diganti, dan bekasnya ditempatkan didalam suatu tempat sebagai limbah atau sering disebut sebagai “*waste O/W emulsion*”.

Peraturan Pemerintah Republik Indonesia, Nomor 18, tahun 1999 telah menetapkan bahwa emulsi minyak termasuk limbah B3 dari sumber yang spesifik (Tabel 2, kode Limbah D238). Demikian juga berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup (KEP-51/MENLH/10/1995) tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri, dimana parameter COD maksimum yang diperbolehkan 300 mg/L dan konsentrasi surfaktan (senyawa aktif biru

metilen) 5 mg/L. Untuk memenuhi standar baku mutu yang disyaratkan, perlu dilakukan pengolahan limbah cair emulsi minyak tersebut.

Limbah cair emulsi minyak banyak dihasilkan dari proses pemotongan logam, yang biasa disebut dengan *cutting oil*. Karena komposisi yang kompleks dari limbah cair emulsi minyak, maka tidaklah mudah untuk menangani beban COD yang tinggi, yang diyakini bahwa hal tersebut disebabkan karena adanya minyak. Pengolahan limbah cair emulsi minyak dengan menggunakan proses konvensional atau secara proses kimia sangat sulit dilakukan karena mengandung konsentrasi *suspended solid*, COD, kandungan logam dan minyak yang tinggi (Bennet, 1973; Kim et al., 1989).

Dalam operasi membran dikenal dua jenis aliran umpan, yaitu aliran *cross-flow* dan aliran *dead-end*. Pada sistem *cross flow*, aliran umpan mengalir melalui suatu membran, dengan hanya sebagian saja yang melewati pori membran untuk memproduksi permeat, sedangkan aliran pelarut atau cairan pembawa akan melewati permukaan membran sehingga larutan, koloid dan padatan tersuspensi yang tertahan oleh membran akan terus terbawa menjadi aliran balik. Pada sistem *dead end*, keseluruhan dari fluida melewati membran (sebagai media filter) dan partikel tertahan pada membran, dengan demikian fluida umpan mengalir melalui tahanan membran dan tahanan penumpukan partikel pada permukaan membran (Mallack et al., 1997). Dengan demikian, pada kasus sistem aliran *dead-end* penyumbatan (*clogging*) dan pembentukan *cake* pada membran lebih cepat terjadi dibandingkan dengan sistem aliran *cross-flow* karena deposisi partikel pada permukaan membran akan tersapu (*swept away*) oleh kecepatan aliran umpan.

Penelitian untuk mengolah limbah minyak mesin pemotong (*cutting oil*) dari industri pemotongan kabel menggunakan membran selulosa triasetat telah dilakukan, dan diperoleh rejeksi 89-91% dengan kisaran COD 2000-3000 mg/L dan selanjutnya dilakukan proses lanjutan dengan proses pertukaran ion didapat COD effluen dengan kisaran 250-350 mg/L (Lin et al., 1998). Pengolahan limbah minyak mesin pemotong juga telah dilakukan dengan menggunakan membran selulosa asetat dengan sistem aliran *dead-end* yang memberikan hasil rejeksi COD 94-97% dengan kisaran COD 600-800 mg/L (Zulkarnain, 1999). Penelitian lainnya, yaitu pengolahan limbah cair emulsi minyak dari industri baja dengan sistem aliran *dead-end* diperoleh rejeksi COD 93-96 % dengan kisaran COD 500-600 mg/L (Maharlika, 2003).

Berdasarkan uraian diatas, dalam penelitian ini dicoba alternatif pengolahan yang dinilai mampu untuk mengolah limbah cair emulsi minyak tersebut. Dalam hal ini dipilih proses membran ultrafiltrasi menggunakan jenis membran selulosa asetat dengan sistem aliran *cross-flow*. Tujuan dari makalah ini adalah

menyajikan hasil penelitian penggunaan membran selulosa asetat dengan sistem aliran *cross-flow* yang diyakini lebih mudah dalam penerapannya, dengan menggunakan dua tahapan penyaringan (membran). Selain itu, diteliti pula pengaruh dari adanya proses *pretreatment* terhadap kinerja membran, terutama pengaruhnya terhadap fluks.

Operasi membran dapat diartikan sebagai proses pemisahan dua atau lebih komponen dari aliran fluida melalui suatu membran. Membran berfungsi sebagai penghalang tipis yang sangat selektif diantara dua fasa, hanya dapat melewatkan komponen tertentu dan menahan komponen lain dari suatu aliran fluida yang dilewatkan melalui membran (Mulder, 1996). Proses pemisahan pada membran terjadi karena adanya proses fisika-kimia antara membran dengan komponen yang akan dipisahkan serta adanya gaya dorong yang berupa gradient konsentrasi (ΔC), gradient tekanan (ΔP) dan gradient potensial (ΔE) (Peter, 1996).

Berdasarkan gradient tekanan sebagai gaya dorongnya dan permeabilitasnya, membran dapat dibedakan menjadi beberapa jenis yaitu (Mulder, 1996):

- Mikrofiltrasi* (MF), Membran jenis ini beroperasi pada tekanan berkisar 0,1-2 Bar dan batasan permeabilitas-nya lebih besar dari 50 L/m².jam.bar
- Ultrafiltrasi* (UF), Membran jenis ini beroperasi pada tekanan antara 1-5 Bar dan batasan permeabilitas-nya adalah 10-50 L/m².jam.bar
- Nanofiltrasi*, Membran ini beroperasi pada tekanan antara 5-20 bar dan batasan permeabilitas-nya mencapai 1,4 – 12 L/m².jam.bar
- Reverse Osmosis* (RO), Membran jenis ini beroperasi pada tekanan antara 10-100 Bar dan batasan permeabilitas-nya mencapai 0,05-1,4 L/m².jam.bar.

Ada dua parameter utama yang menentukan kinerja membran, yaitu **laju aliran** (fluks) dan **selektivitas**. Secara umum, fluks akan menentukan berapa banyak permeat yang dapat dihasilkan (kuantitas), sedangkan selektivitas berkaitan dengan kualitas permeat.

Laju Aliran (Fluks)

Fluks adalah jumlah volume permeat yang melewati satu satuan permukaan luas membran dengan waktu tertentu dengan adanya gaya dorong dalam hal ini berupa tekanan. Secara umum fluks dapat dirumuskan sebagai berikut (Mulder, 1996).

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

dimana:

J = fluks ($L/m^2 \cdot jam$)

V = Volume permeat (Liter)

A = Luas permukaan membran (m^2)

t = waktu (jam)

Masalah serius yang sering ditemui dalam proses ultrafiltrasi adalah kecenderungan terjadinya penurunan fluks sepanjang waktu pengoperasian akibat pengendapan atau pelekatan material di permukaan membran, yang dikenal dengan istilah *fouling* dan *scaling* (Rautenbach, 1989). *Fouling* biasanya disebabkan oleh adanya pengendapan oksida logam, material koloid, pertumbuhan biologis oleh bakteri ataupun mikroorganisme. Sedangkan *scaling* biasanya terjadi akibat pelekatan material seperti $CaSO_4$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $Mg(OH)_2$, dan lain-lain. Terjadinya *fouling* diawali dengan adanya polarisasi konsentrasi yaitu peningkatan konsentrasi lokal dari suatu solut pada permukaan membran, sehingga material terlarut berkumpul membentuk lapisan gel yang semakin lama menebal. Pada polarisasi konsentrasi ini, fluks mengalami penurunan karena adanya peningkatan pada tahapan hidrodinamik pada lapisan batas dan kenaikan tekanan osmotik lokal.

Selektivitas

Selektivitas suatu membran merupakan ukuran kemampuan suatu membran menahan suatu spesi atau melewatkan suatu spesi tertentu lainnya. Selektivitas membran tergantung pada interaksi antar muka dengan spesi yang akan melewatinya, ukuran spesi dan ukuran pori permukaan membran. Parameter yang digunakan untuk menggambarkan selektivitas membran adalah koefisien Rejeksi (R). Koefisien rejeksi adalah fraksi konsentrasi zat terlarut yang tidak menembus membran, dan dirumuskan sebagai berikut (Mulder, 1996):

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana:

R = koefisien rejeksi

C_p = konsentrasi zat terlarut dalam permeat

C_f = konsentrasi zat terlarut dalam umpan

Dengan harga R berkisar antara 0 sampai 1. Jika harga $R = 1$ berarti zat kontaminan ditahan oleh membran secara sempurna.

Untuk mengurangi penumpukan materi pada permukaan membran, ada dua cara yang dapat diambil, yaitu (Milisic, 1996):

- Menjaga partikel mengenai membran, atau
- membersihkan membran tersebut.

Untuk menjaga partikel mengenai membran, ada beberapa teknik yang digunakan seperti proses filtrasi, proses koagulasi dimana upaya-upaya tersebut lazim disebut sebagai *pretreatment*. Pada kasus limbah emulsi minyak-air ini *pretreatment* yang dilakukan ditujukan untuk memecahkan ikatan emulsi antara minyak dan air, sehingga diharapkan fasa minyak dan fasa air dapat terpisah. Untuk memecahkan emulsi minyak/air secara kimia, maka faktor penstabil harus terlebih dahulu dinetralisasi untuk membuka jalan bagi droplet teremulsi untuk bergabung (*coalesce*) (Byers J.D., 1994). Muatan elektrik dari droplet teremulsi dapat dinetralisasi dengan memberikan muatan berlawanan melalui penambahan bahan kimia pemecah emulsi. Karakteristik dielektrik dari air akan mengakibatkan droplet emulsi minyak memiliki muatan negatif, sehingga pemecah emulsi kationik atau bermuatan positif diperlukan untuk proses pemecahannya. Setelah emulsi minyak/air terpecahkan, secara ideal akan terbentuk dua lapisan yang sangat berbeda, sebuah lapisan air dan sebuah lapisan minyak. Dalam penelitian ini dilakukan *pretreatment* yang ditujukan untuk mengurangi beban membran, meningkatkan fluks dan diharapkan dapat memperpanjang waktu operasi (*running time*) dari membran.

Untuk membersihkan membran dapat digunakan pembersihan membran secara periodik, atau meningkatkan tegangan geser (*shear stress*) pada permukaan membran dimana konstituen yang telah tertahan (*fouling*) akan tergeser oleh turbulensi aliran sehingga tidak terjadi penumpukan partikel. Aliran *cross-flow* yang diterapkan pada penelitian ini ditujukan untuk mengurangi *fouling* sehingga fluks membran dapat dikurangi laju penurunannya.

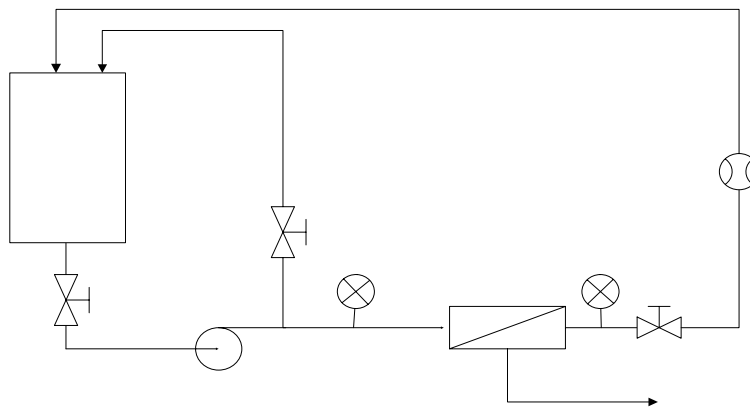
2 Bahan dan Metodologi

Secara garis besar percobaan yang dilakukan pada penelitian ini dapat dibagi menjadi tiga bagian, yaitu:

- Bagian pertama penelitian, meliputi :
 - penyiapan bahan untuk membuat membrane
 - pembuatan membran ultrafiltrasi
 - penentuan fluks dan permeabilitas membrane
 - Analisa struktur membran dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM)
- Bagian kedua penelitian, meliputi:
 - analisa awal limbah cair emulsi minyak dari industri automotive
 - analisa untuk menentukan dosis optimal bahan kimia
 - *pretreatment* limbah dengan penambahan *Poly aluminium chloride* dan asam sulfat
 - analisa kimia filtrat hasil *pretreatment* berupa konsentrasi COD

- Bagian ketiga penelitian, meliputi:
 - operasi membran Ultrafiltrasi tahap I dengan variasi umpan yaitu, umpan limbah tanpa *pretreatment* dan umpan limbah dengan *pretreatment*.
 - analisa permeat dari operasi membran ultrafiltrasi berupa fluks, konsentrasi COD, dan konsentrasi surfaktan
 - operasi membran ultrafiltrasi tahap II dengan umpan permeat dari operasi membran ultrafiltrasi tahap I
 - analisa permeat dari operasi ultrafiltrasi tahap II berupa fluks, konsentrasi COD, dan konsentrasi surfaktan.

Peralatan sel membran ultrafiltrasi terbuat dari bahan *stainless steel* dengan sistem aliran *Cross flow*, dan berbentuk bujursangkar, dengan sisi berukuran 11,2 cm dengan luas efektif 27,03 cm².



Gambar 1 Peralatan Operasi Membran Ultrafiltrasi.

Membran yang digunakan adalah membran selulosa asetat CA-12 dan CA-15. Angka 12 dan 15 menunjukkan persentase berat selulosa asetat dalam komposisi membran. Pembuatan membran dilakukan dengan cara inversi fasa dengan metode endap-rendam (Rautenbach, 1989). Pada pembuatan membran dengan bahan dasar selulosa asetat, serta aseton dan formamide sebagai *solvent* maka perhitungan komposisi didasarkan pada perbandingan berat selulosa asetat terhadap berat larutan polimer, dimana perbandingan aseton dengan formamide ditetapkan 1,5 (Rautenbach, 1989). Pemilihan membran yang digunakan adalah dengan menentukan terlebih dahulu permeabilitasnya terhadap air murni. Limbah yang digunakan adalah limbah industri automotif dari proses pemotongan logam, yang berada di Bogor, Jawa Barat. Sebelum dilakukan pengolahan, terlebih dahulu dilakukan karakterisasi limbah, setelah itu

dilakukan *pretreatment* pada limbah, yaitu dengan penambahan asam sulfat dan penambahan Poly aluminium chloride (PACl). Umpam untuk operasi membran yaitu Limbah yang telah melalui proses *pretreatment* dan limbah asli tanpa *pretreatment* dengan sistem aliran *cross-flow* dua tahap. Tekanan yang digunakan adalah 3,5 Bar.

Sejumlah permeat limbah diambil secara periodik, untuk pengukuran konsentrasi COD menggunakan metode bichromat, dan konsentrasi surfaktan sebagai MBAS, diukur menggunakan prosedur sesuai dengan Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1992). Parameter utama dalam penelitian ini adalah COD dan surfaktan. Pengukuran COD dilakukan mengingat kemudahan dalam analisa, disamping kandungan COD dalam limbah ini didominasi oleh minyak yang teremulsi. Sedangkan surfaktan merupakan bahan additif yang menyebabkan stabilnya emulsi, disamping juga ditemukan dalam kadar yang tinggi.

Parameter	Hasil Analisa	Satuan
Total Solid (TS)	18929	mg/L
Total Suspended Solid (TSS)	15152	mg/L
Total Dissolved Solid (TDS)	2436	mg/L
COD	63648	mg/L
DO	0,4	mg/L
pH	8,84	
Surfaktan	702,3	mg/L
Konduktivitas	3803	∞S
Kekeruhan	1241	Ntu
Konsentrasi Minyak	43650	mg/L
Konsentrasi Logam :		
Cu	0,809	mg/L
Fe	4,459	mg/L
Al	4,969	mg/L
Sn	0,60	mg/L
Pb	0,14	mg/L
Zn	2,613	mg/L
Ni	0,431	mg/L
Cr	0,014	mg/L
Co	0,04	mg/L
V	0,008	mg/L

Tabel 1 Karakteristik Limbah Awal.

3 Hasil Penelitian dan Analisa

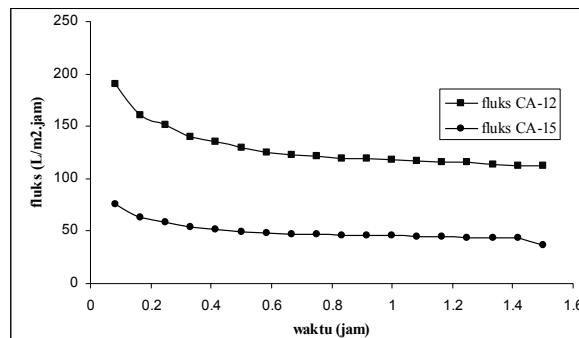
3.1 Analisa Awal dari Limbah Emulsi Minyak Industri Automotif

Karakteristik limbah awal dapat dilihat pada tabel 1. Nilai pH basa disebabkan adanya kandungan surfaktan dengan konsentrasi tinggi didalam limbah. Konsentrasi suspended solid yang tinggi terutama disebabkan adanya keberadaan mikroorganisme dan hasil dari pemotongan logam yang menyebabkan adanya partikel-partikel logam yang terkikis yang ikut ke dalam limbah, dan juga menyebabkan konduktivitas tinggi sebagai akibat dari logam-logam terlarut. Konsentrasi COD pada limbah tinggi disebabkan adanya kandungan minyak yang tinggi di dalam limbah, seperti yang ditampilkan pada tabel 1. Harga DO yang rendah menunjukkan bahwa kondisi air limbah cenderung anaerob.

3.2 Karakteristik Membran

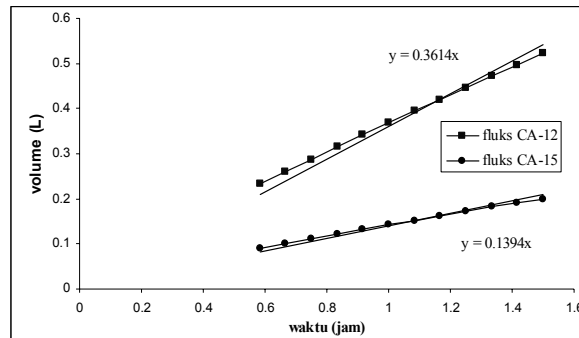
3.2.1 Fluks Membran

Penentuan fluks dan permeabilitas dilakukan dengan melewati air murni pada membran yang diuji. Karena sifat permeabilitas membran yang relatif heterogen, maka pengujian membran dilakukan dengan beberapa kali ulangan (n run). Volume permeat yang keluar, diukur pada selang waktu 5 menit. Data keseluruhan yang didapat diuji sifat homogenitasnya dengan metode plotting dari fluks rata-rata tiap membran dan tingkat kepercayaan 95 % dengan bantuan *software SPSS Versi 10*. Dari pengujian data tersebut, maka hanya beberapa lembar membran yang memberikan homogenitas relatif sama. Fluks rata-rata dari membran tersebut dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 2 Grafik Hubungan fluks membran terhadap waktu.

Untuk penentuan fluks dari membran, digunakan data dari mulai 0,58 jam (35 menit) sampai 1,5 jam (90 menit), hal ini dilakukan karena penurunan nilai fluks pada selang waktu tiap 5 menit tidak terlalu besar.

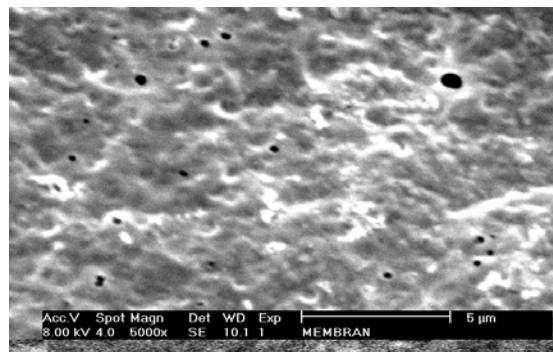
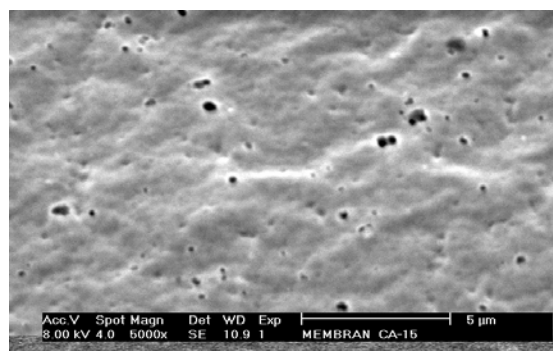


Gambar 3 Grafik hubungan volume permeat terhadap waktu.

Gambar 3 memberikan suatu persamaan linier untuk masing-masing membran. Fluks operasi membran sebesar gradien grafik / luas sel membran efektif ($27,03 \text{ cm}^2$). Permeabilitas membran adalah fluks operasi/ tekanan operasi (3,5 Bar). Dari Gambar 3 kita dapatkan, bahwa membran CA-12 memiliki fluks $133,71 \text{ L/m}^2.\text{jam}$ dengan permeabilitas $38,20 \text{ L/m}^2.\text{jam.Bar}$. Sedangkan membran CA-15 memiliki fluks $51,57 \text{ L/m}^2.\text{jam}$ dengan permeabilitas $14,74 \text{ L/m}^2.\text{jam.Bar}$. Membran ultrafiltrasi memiliki nilai permeabilitas $10 - 50 \text{ L/m}^2.\text{jam.bar}$ (Mulder, 1996). Sesuai dengan literatur maka kedua jenis membran diatas termasuk dalam membran ultrafiltrasi. Lembaran membran yang relatif homogen tersebut selanjutnya digunakan untuk operasi proses membran terhadap limbah.

3.2.2 Struktur Membran

Analisa struktur membran dilakukan untuk melihat ukuran pori dan ketebalan membran yang digunakan. Untuk melihat, mengukur pori membran dan ketebalan membran digunakan analisa SEM (*Scanning Electron Microscope*). Dari hasil SEM (gambar 4) diketahui ketebalan membran adalah berkisar $7-8 \mu\text{m}$ dan ukuran pori yang dapat teridentifikasi adalah antara $100 - 300 \text{ nm}$. Karakteristik struktur membran ultrafiltrasi adalah memiliki ukuran pori antara $1 - 200 \text{ nm}$ dengan ketebalan membran antara $1 - 20 \mu\text{m}$ (Mulder, 1996).

**a****b**

Gambar 4 Hasil SEM pada permukaan datar dari: (a) membrane CA-12 (b) membrane CA-15

Fluks pada membrane CA-12 lebih besar dibandingkan dengan fluks pada membrane CA-15. Hasil penelitian tersebut memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi selulosa asetat menyebabkan fluks permeat dan permeabilitas air menjadi lebih rendah. Hal tersebut disebabkan kenaikan konsentrasi polimer pada larutan “*casting*” dimana hal tersebut menyebabkan konsentrasi polimer pada *interface* (lapisan antar muka) menjadi lebih tinggi. Lapisan antar muka didefinisikan sebagai lapisan diantara dua fasa yaitu larutan polimer dalam pelarut dan dalam non pelarut. Peningkatan konsentrasi polimer pada lapisan antar muka menyebabkan fraksi volum polimer meningkat dan menghasilkan membran dengan porositas permukaan (luas pori membran dibandingkan dengan luas total membran) menjadi lebih rendah.

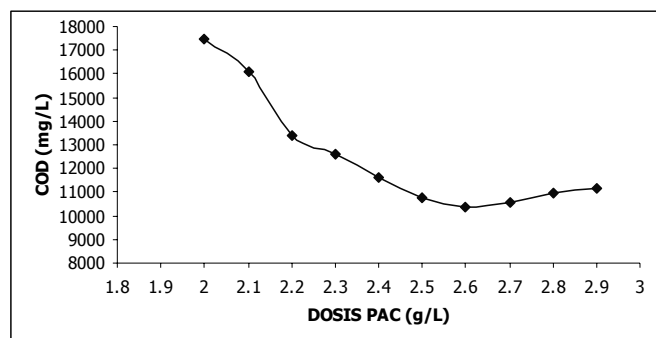
3.3 Pretreatment Limbah

Pretreatment dilakukan dua tahap, yaitu dengan penambahan asam sulfat dan penambahan polimer PACI untuk destabilisasi emulsi minyak dalam limbah. Penentuan dosis optimum PACI dilakukan dengan cara *trial-and error*. Dengan

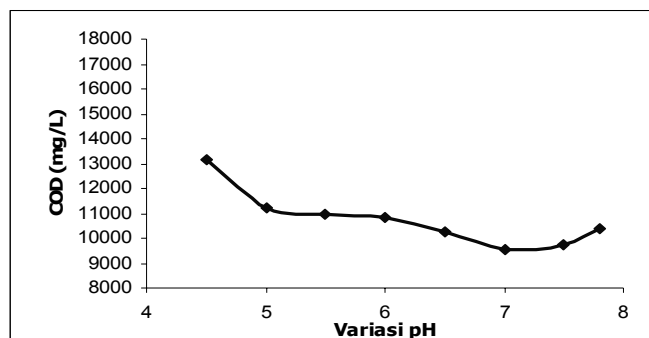
membuat dosis penambahan PACl dan variasi pH awal limbah. Proses destabilisasi emulsi menggunakan PACl dilakukan dengan pengadukan cepat selama 1 menit, untuk memberikan efek dispersi dan pengadukan lambat selama 10 menit untuk pembentukan flok. Setelah itu limbah didiamkan untuk pengendapan flok-flok yang terbentuk. Filtrat yang ada diambil, untuk kemudian dianalisa konsentrasi COD-nya. Keadaan optimum dipilih, dimana pH dan dosis PACl memberikan hasil angka COD paling kecil.

Penambahan asam sulfat lebih bertujuan untuk mengganggu kestabilan emulsi, dimana ion H^+ akan merubah gugus karboksil dari surfaktan menjadi asam karboksilat (Byers JP,1994). Penambahan PACl, yang mempunyai molekul panjang dari polimer kationik, akan menyebabkan konsentrasi kation dalam larutan meningkat sehingga dapat meningkatkan mobilisasi anionik. Proses tersebut diikuti dengan terjadinya netralisasi muatan akibat energi kationik yang menyerang gugus-gugus hidrofobik dari surfaktan, sehingga minyak akan terlepas membentuk suatu *droplets* yang akan berkoalisi membentuk *droplets* yang lebih besar (*coalescing process*). Secara bersamaan, akibat ionisasi polimer dapat terbentuk aluminium hidroksida dalam bentuk presipitat dan beberapa senyawa kompleks yang dapat larut dalam air yang dilanjutkan dengan terbentuknya polimer baru dalam bentuk polimer hidroksida. Semakin banyak polimer hidroksida yang terbentuk, maka proses koagulasi-flokulasi akan semakin sempurna yang disebabkan oleh adanya jembatan antar polimer dengan partikel (*particle bridging*).

Dari gambar 5 terlihat bahwa keadaan yang memberikan kondisi yang optimum adalah pada saat dosis penambahan PACl antara 2,5-2,7 g/L. Sebagai gambaran konsentrasi COD pada dosis 2,6 g/L menunjukkan angka 10372,87mg/L. Kemudian dilakukan variasi pH awal limbah dengan penambahan dosis PACl optimum yaitu 2,6 g/L.



Gambar 5 Grafik Hubungan COD terhadap variasi dosis penambahan PACl.



Gambar 6 Grafik Hubungan COD terhadap variasi pH pada Dosis PACl 2,6 g/L.

Dari gambar 6 terlihat bahwa keadaan yang memberikan kondisi optimum adalah pada saat pH limbah berada pada angka 7, dimana konsentrasi COD menunjukkan angka 9571,28 mg/L. Pengurangan dan penambahan pH serta dosis PACl justru membuat angka COD naik. *Pretreatment* dengan menggunakan asam sulfat dan PACl pada kondisi optimum dapat menurunkan angka COD sampai 84,96 %. *Pretreatment* dengan menggunakan PACl dan asam mineral, dapat menurunkan angka COD yang besar, karena terjadi proses pemecahan emulsi minyak, sehingga minyak-minyak tersebut akan terpisah dari ikatan emulsi, kemudian membentuk droplet yang lebih besar dan bergabung dengan partikel-partikel lain dan membentuk flok yang kompak, dan selanjutnya dilakukan penyaringan sebelum menjadi umpan untuk operasi membran.

3.4 Penentuan Fluks dan Permeabilitas Limbah

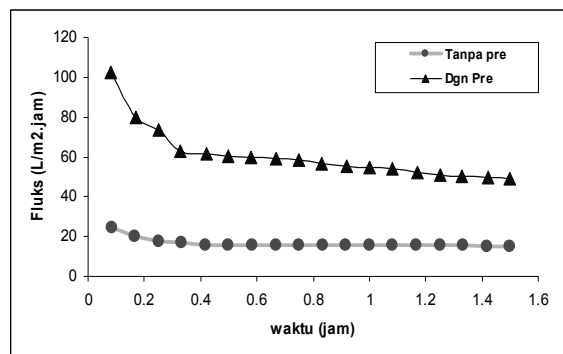
Pada operasi membran tahap satu yaitu membran CA-12, perbedaan umpan yang diolah akan memberikan hasil yang signifikan terhadap angka fluks. Fluks pada limbah tanpa *pretreatment* 17,03 L/m².jam, sedangkan pada limbah dengan *pretreatment* 59,05 L/m².jam. Perbedaan fluks yang signifikan terjadi karena pada limbah tanpa *pretreatment*, umpan membran merupakan limbah yang *viscous* yang masih mengandung emulsi minyak, zat padat terlarut, dan kandungan surfaktan yang tinggi. Ketika zat terlarut tertahan oleh membran, zat tersebut akan terakumulasi dan membentuk suatu lapisan didekat permukaan membran yang disebut polarisasi konsentrasi. Polarisasi konsentrasi pada membran menyebabkan penurunan fluks secara terus menerus dan penurunan fluks ini merupakan fungsi dari waktu.

Sedangkan pada operasi membran tahap dua yaitu membran CA-15, fluks pada ke dua umpan hampir sama yaitu 22,08 L/m².jam untuk limbah tanpa *pretreatment* dan 24,86 L/m².jam untuk limbah dengan *pretreatment*. Perbedaan fluks yang tidak signifikan disebabkan karena limbah telah

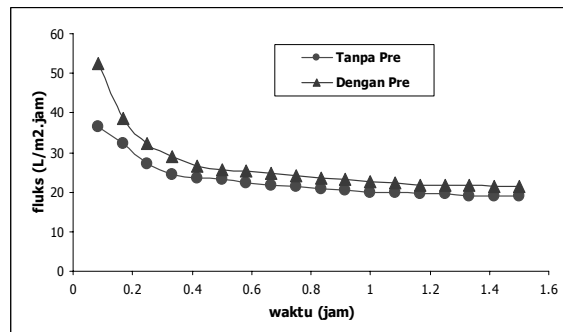
mengalami proses pemisahan pada membran tahap satu, sehingga limbah yang akan diolah oleh operasi tahap dua secara parameter fisika telah memiliki karakteristik yang hampir sama. Penurunan fluks terjadi karena adanya materi-materi yang tertahan dan tidak dapat lolos dari membran CA-15 seperti koloid berukuran kecil dan mikromolekul.

3.5 Konsentrasi COD dan Surfaktan

Pada operasi membran tahap I, penurunan nilai COD untuk limbah tanpa *pretreatment* terlihat menurun secara signifikan, hal ini terjadi karena pada umpan tersebut kandungan padatan tersuspensi dan padatan terlarut masih tinggi sehingga terjadi penahanan makromolekul pada membran yang menyebabkan deposisi partikel pada membran lebih mudah terbentuk.

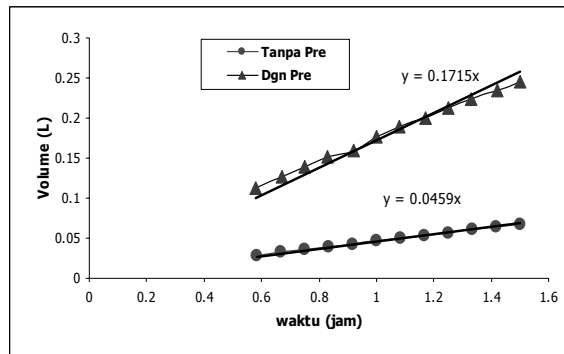


(a)

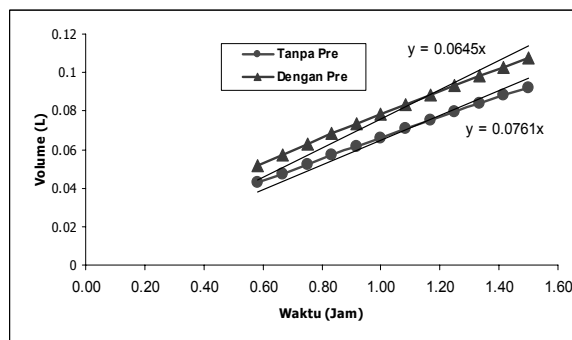


(b)

Gambar 7 Grafik hubungan fluks limbah terhadap waktu, (a) pada Membran CA-12; (b) pada Membran CA-12.

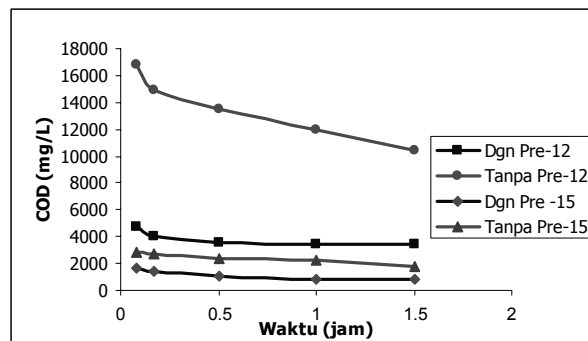


(a)



(b)

Gambar 8 Grafik hubungan volume limbah terhadap waktu pada membran CA-15 (a) pada membran CA-12 ; (b) pada membran CA-15.

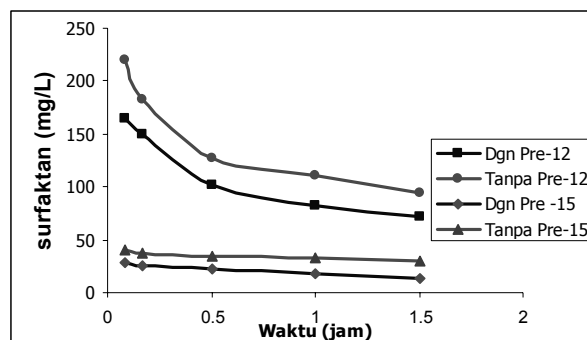


Gambar 9 Grafik hubungan COD terhadap waktu pada operasi membrane.

3.6 Konsentrasi COD dan Surfaktan

Pada operasi membran tahap I, penurunan nilai COD untuk limbah tanpa *pretreatment* terlihat menurun secara signifikan, hal ini terjadi karena pada umpan tersebut kandungan padatan tersuspensi dan padatan terlarut masih tinggi sehingga terjadi penahanan makromolekul pada membran yang menyebabkan deposisi partikel pada membran lebih mudah terbentuk. Deposisi partikel pada permukaan membran akan membentuk lapisan gel dan terbentuknya lapisan *cake* dan secara tidak langsung memberikan efek penyaringan bagi umpan yang akan melewati membran, sehingga sejalan bertambahnya waktu kualitas permeat yang dihasilkan semakin baik.

Pada operasi membran tahap II, konsentrasi COD permeat dari limbah tanpa *pretreatment* tetap lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi COD permeat dari limbah dengan *pretreatment*. Hal tersebut disebabkan karena pada limbah dengan *pretreatment* telah terjadi proses destabilisasi emulsi yang memungkinkan sebagian koloid dan minyak mengendap dan terpisah sehingga kualitas effluent yang dihasilkan dari limbah *pretreatment* lebih baik dibandingkan limbah tanpa *pretreatment*.



Gambar 10 Grafik hubungan surfaktan terhadap waktu pada operasi membran.

Pada operasi membran tahap I, umpan yang masuk kedalam membran memiliki konsentrasi surfaktan yang tinggi, dimana keberadaan surfaktan akan membentuk suatu lapisan baru pada permukaan membran sehingga rejeksi membran tidak saja ditentukan oleh struktur membran tetapi juga dipengaruhi oleh pembentukan lapisan baru. Surfaktan tidak hanya sebagai *surface active molecules*, tetapi yang lebih penting adalah surfaktan dapat menciptakan permukaan baru (*create surfaces*), hal ini dapat terjadi pada mikroemulsi dan suspensi (Koning & Fuhrhop, 1994). Pada operasi membran tahap II, karena keberadaan surfaktan relatif tidak terlalu besar maka rejeksi membran hanya ditentukan oleh struktur membran.

Rejeksi secara keseluruhan (membran tahap I dan membran tahap II) memberikan nilai rejeksi untuk limbah tanpa *pretreatment* dimana rejeksi COD mencapai 96,57% dan rejeksi surfaktan mencapai 96,35%. Sedangkan untuk limbah dengan *pretreatment* rejeksi COD mencapai 98,56% dan rejeksi surfaktan 97,44%. Meskipun nilai rejeksi COD dan surfaktan yang diperoleh relatif besar namun belum memenuhi baku mutu yang disyaratkan.

4 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut

1. Umpan limbah dengan *pretreatment* memberikan hasil fluks yang lebih baik dari umpan limbah tanpa *pretreatment* pada operasi membran tahap I, dimana fluks limbah tanpa *pretreatment* 17,03 L/m².jam, sedangkan pada limbah dengan *pretreatment* 59,05 L/m².jam.
2. Rejeksi COD dan rejeksi surfaktan secara keseluruhan pada kedua operasi membran untuk umpan limbah dengan *pretreatment* rejeksi COD mencapai 98,56 % dan rejeksi surfaktan 97,44 %. Sedangkan, umpan limbah tanpa *pretreatment* rejeksi COD mencapai 96,57 % dan 96,35% untuk rejeksi surfaktan.
3. Dengan adanya proses *pretreatment* pada limbah, kualitas permeat yang dihasilkan dari proses membran lebih baik dibandingkan dengan umpan limbah tanpa proses *pretreatment*, selain itu dihasilkan fluks yang lebih baik.
4. Kinerja membran ultrafiltrasi 2 tahap memberikan hasil yang cukup bagus, meskipun effluen akhir belum memenuhi baku mutu yang disyaratkan. Sehingga dalam hal ini perlu dilakukan proses lanjutan setelah membran (*post treatment*).

Ucapan Terimakasih

Sebagian dari penelitian ini dibiayai oleh Riset Unggulan Terpadu (RUT-IX), untuk itu penulis mengucapkan terimakasih kepada Kantor Menteri Negara Riset dan Teknologi. Selain itu penulis juga mengucapkan terimakasih kepada (Alm) Prof. Dr. Ir. Kalimardin Algamar Dipl.SE, yang telah memberi saran dan masukan dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

1. APHA, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 17th edn., Public Health Assoc., Washington, D.C (1992).
2. Bennett, E. O., *The Disposal of Metal Cutting Fluids*, Lub. Eng (1973).

3. Byers, P. J., *Metalworking Fluids*, Marcel Dekker Inc (1994).
4. Kim, B. R., Matz, M. J. & Lapari, F., *Treatment of Metal-Cutting Fluid Wastewater using an Anaerobic GAC Fluidized-bed Reactor*, Journal Water Pollutant (1989).
5. Koning & Furhop, *Membranes and Molecular Assemblies*, Royal Society of Chemistry (1994).
6. Lin, S. H. & Lan, W. J., *Treatment of Oil-Water Emulsion by Ultrafiltration and Ion Exchange*, Journal Water Research, Vol.32, Elsevier Science Ltd (1998).
7. Mallack, H. M. & Anderson, G. K., *Cross-flow Microfiltration with Dynamic Membranes*, Journal Water Research, Vol. 31, Elsevier Science Ltd (1997).
8. Maharlika, W., *Pengolahan Limbah Cair Emulsi Minyak WWTP Cold Rolling Mill PT Krakatau Steel Menggunakan Teknologi Membran Ultrafiltrasi Metode Dead-End*, Tugas Akhir, Institut Teknologi Bandung, (2003).
9. Mulder, M., *Basic Principles of Membran Technology*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands (1996).
10. Mallevele, J., *Water Treatment Membrane Process*, McGraw-Hill (1996).
11. Milton, J. R., *Surfactants and Interfacial Phenomena* John Wiley & Sons, New York (1978).
12. Milisic, V., *Antifouling Techniques in Crossflow Microfiltration*, Journal of Membrane Science, Elsevier, Amsterdam (1986).
13. Peter, E., *Water Treatment Membran Process*, McGraw-Hill, Washington (1996).
14. Rautenbach R. & Albert R., *Membrane Process*, John Wiley & Sons Ltd., New York (1989).
15. Zulkarnain, T., *Pengolahan Limbah Cair Emulsi Minyak dengan Membran Ultrafiltrasi*, Tesis, Institut Teknologi Bandung, Bandung (1999).